

10 Rec'd.

10 OCT 2004

PCT/JP03/04195

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

02.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 4月 4日

REC'D 05-JUN 2003

WIPO PCT

出願番号
Application Number:

特願2002-103070

[ST.10/C]:

[JP2002-103070]

出願人
Applicant(s):

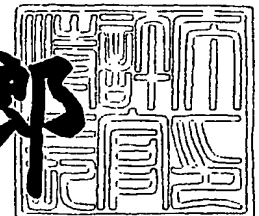
ダイセル化学工業株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3035801

【書類名】 特許願
 【整理番号】 014076
 【提出日】 平成14年 4月 4日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 C07C 69/54
 C08G 2/48

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市玖波 6-8-2-404
 【氏名】 岡崎 明

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市玖波 6-8-2-206
 【氏名】 三宅 弘人

【特許出願人】

【識別番号】 000002901
 【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100090491
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 三浦 良和

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026033
 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9402017

【プルーフの要否】 要

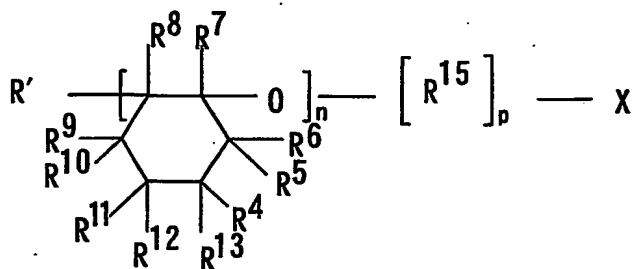
【書類名】 明細書

【発明の名称】 新規な酸基及び不飽和基含有ポリエーテル化合物、その製造方法および樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1 分子中に複数の重合性不飽和基と一個以上の酸基を有する下記式(4)

【化 1】



式(4)

〔式(4)において、 R' は 1 分子中に m 個の活性水素を含有する有機化合物 RH_m の残基 $-RH_{m-1}$ 又は該残基に由来する基、 m は 1～30 の整数、 $R^4 \sim R^{13}$ は水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基、又は不飽和基を有する $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基、ここで不飽和基は $-OCO-CR^3=CR^1R^2$ を含み、 $R^1 \sim R^2$ は水素原子、 R^3 は水素原子若しくは $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基であり、かつ、 $R^4 \sim R^{13}$ の少なくとも 1 つは該不飽和基を有する $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基であり、 R^{15} は多塩基酸無水物の残基、 X は $-COOH$ 、 $-OPO(OH)_a(OR)_b$ または $-OSO_3R$ [ここで、 R は水素、メチル基またはエチル基であり、 a は 1 または 0 であり、 $a+b=2$ である。]、 n は 1 以上の整数であり、 n が個数を表す構造単位の分子全体における個数は 2～50、 p は X が $-OPO(OH)_a(OR)_b$ または $-OSO_3R$ の場合 0 であり、 X が $-COOH$ の場合、1 以上の整数である。]

で表されるポリエーテル化合物。

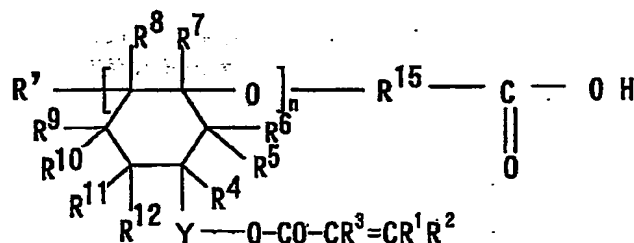
【請求項 2】 重合性不飽和基が(メタ)アクリロイル基である請求項 1 に記載のポリエーテル化合物。

【請求項 3】 酸基がカルボキシル基である請求項 1 に記載のポリエーテル化

合物。

【請求項4】 1分子中に複数の（メタ）アクリロイル基と一個以上のカルボキシル基を有する下記式（4A）、

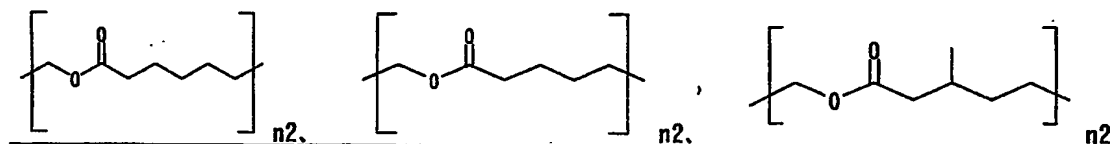
【化2】



式(4A)

【式（4A）において、 R' は1分子中に m 個以上の活性水素を含有する有機化合物 RH_m の残基 $-RH_{m-1}$ または該残基に由来する基、 m は1～30、 $R^4 \sim R^{12}$ は、水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素であり、 $-OCO-CR^3=CR^1R^2$ の $R^1 \sim R^2$ は水素原子であり、 R^3 は水素原子またはメチル基であり、 Y は $-(CH_2)_n$ で n は1～6又はこれらを構成する水素の一部がメチル基、エチル基、プロピル基に置き換わっているもの又は、以下の構造式

【化3】



のいずれかで n_2 が1～10までのもの、 R^{15} は多塩基酸無水物が開環して生じた残基、 n は1以上の整数であり、 n が個数を表す構造単位の子体全体における個数は2～50]

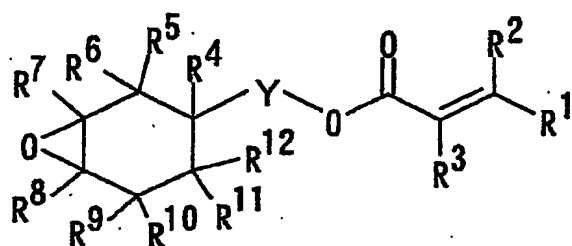
で表される請求項1に記載のポリエーテル化合物。

【請求項5】 多塩基酸無水物がテトラヒドロ無水フタル酸、4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、3,4,5,6-テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸の群から選ばれる少なくとも一つである請求項1から3のい

れかに記載のポリエーテル化合物。

【請求項 6】 1 分子中に m 個の活性水素を含有する有機化合物 RH_m がカルボン酸類、アルコール類、フェノール類、アミン類、チオール類、またはシラノール類（これらを R^*H_m で表す）であり、 m は 1～30 の整数であり、該有機化合物と式（2A）

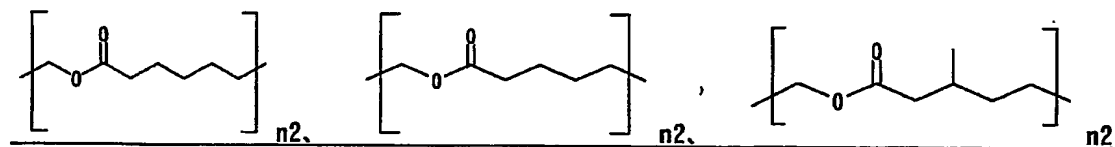
【化 4】



式（2A）

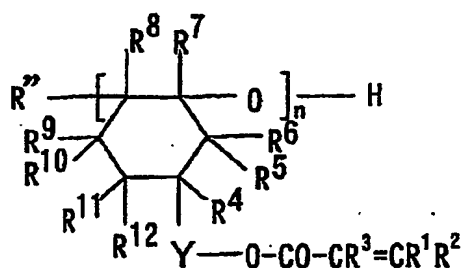
＜式（2A）において、 R^1 および R^2 は水素原子、 R^3 は水素原子またはメチル基、 $R^4 \sim R^{12}$ はそれぞれ水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、 Y は $-(CH_2)_{n1}-$ で $n1$ は 1～6 又はこれらを構成する水素の一部がメチル基、エチル基、プロピル基に置き換わっているもの又は、以下の構造式のいずれかで $n2$ が 1～10 までのもの。＞

【化 5】



で表される化合物を反応させてなる式（3A）

【化 6】

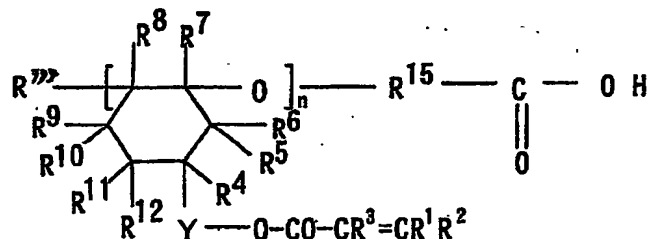


式 (3 A)

＜式 (3 A) において、 R'' はカルボン酸類、アルコール類、フェノール類、アミン類、チオール類、またはシラノール類の残基 $-R^*H_{m-1}$ または該残基に由来する基、 R^1 および R^2 は水素原子、 R^3 は水素原子またはメチル基、 $R^4 \sim R^{12}$ はそれぞれ水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、 Y は式 (2 A) の場合と同じであり、 n は 2 ～ 50 ＞

で表される化合物に多塩基酸無水物を反応させてなる、式 (4 A)

【化 7】



式 (4 A)

＜式 (4 A) において、 R^{15} は多塩基酸無水物の残基、 R''' は $-R^*H_{m-1}$ 又は該残基に由来する基＞

で表される請求項 1 に記載のポリエーテル化合物。

【請求項 7】 1 分子中に m 個の活性水素を有する有機化合物がトリメチロールプロパンである請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のポリエーテル化合物。

【請求項 8】 式 (2 A) で表される化合物が 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル (メタ) アクリレートである請求項 6 または 7 に記載のポリエーテル化合物。

【請求項 9】 請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載のポリエーテル化合物と他の硬化性樹脂および／またはエチレン性不飽和化合物を含むことを特徴とする硬化性

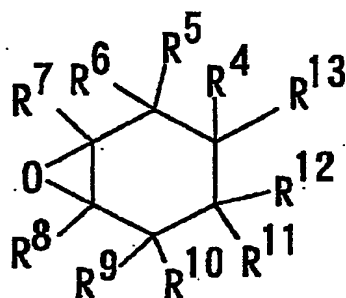
樹脂組成物。

【請求項 10】 他の硬化性樹脂が（メタ）アクリル酸－（メタ）アクリル酸エステル共重合体に式（2A）で表される化合物を付加させてなる樹脂である請求項 9 に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 11】 請求項 9 または 10 に記載の硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

【請求項 12】 1 分子中に m 個の活性水素を有する有機化合物 RH_m （ここで、 m は 1～30）と式（2）

【化 8】

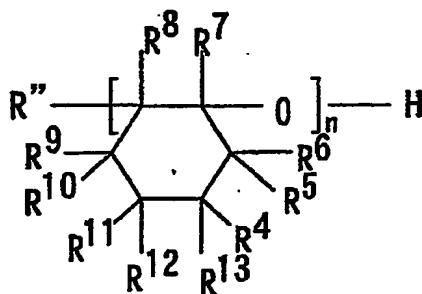


式（2）

< $R^4 \sim R^{13}$ は、水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素、又は不飽和基を有する $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素、ここで不飽和基は $-OCO-CR^3=CR^1R^2$ を含み、 $R^4 \sim R^{13}$ の少なくとも一つは前記不飽和基であり、 $R^1 \sim R^2$ は水素原子であり、 R^3 は水素原子もしくは $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素>

で表される化合物を反応させて式（3）で表される化合物を得る工程、

【化 9】



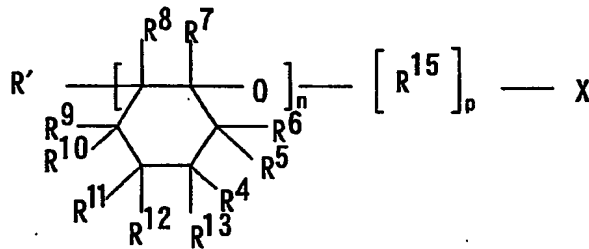
式（3）

<式（3）において、 R'' は 1 分子中に m 個の活性水素を有する有機化合物の残基 $-RH_{m-1}$ または該残基に由来する基で、 $R^4 \sim R^{13}$ は、水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$

の炭化水素、又は不飽和基を有する $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素。ここで不飽和基は $-OCO-CR^3=CR^1R^2$ を含み、 $R^1 \sim R^2$ は水素原子であり、 R^3 は水素原子若しくは $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素、

および式(3)で表される化合物に多塩基酸無水物、磷酸、磷酸エチル、磷酸ジエチル、グルコース磷酸のモノアルキルエステルもしくはジアルキルエステル、硫酸、メチル硫酸、エチル硫酸のいずれかを反応させる工程からなる式(4)

【化10】



式(4)

【式(4)において、 R' は1分子中に m 個の活性水素を含有する有機化合物 RH_m の残基 $-RH_{m-1}$ 又は該残基に由来する基、 m は1~30の整数、 $R^4 \sim R^{13}$ は水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基、又は不飽和基を有する $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基、ここで不飽和基は $-OCO-CR^3=CR^1R^2$ を含み、 $R^1 \sim R^2$ は水素原子、 R^3 は水素原子若しくは $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基であり、かつ、 $R^4 \sim R^{13}$ の少なくとも1つは該不飽和基を有する $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基であり、 R^{15} は多塩基酸無水物の残基、 X は $-COOH$ 、 $-OPO(OH)_a(OR)_b$ または $-OSO_3R$ 【ここで、 R は水素、メチル基またはエチル基であり、 a は1または0であり、 $a+b=2$ である。】、 n は1以上の整数であり、 n が個数を表す構造単位の分子全体における個数は2~50、 p は X が $-OPO(OH)_a(OR)_b$ または $-OSO_3R$ の場合0、 X が $-COOH$ の場合、1以上の整数である。】

で表されるポリエーテル化合物の製造方法。

【請求項13】 化学当量比(式(3)で表される化合物/多塩基酸無水物)が1~30である請求項12に記載のポリエーテル化合物の製造方法。

【請求項14】 酸価(固形分換算値)が5~150KOHmg/gである請求項12または13に記載のポリエーテル化合物の製造方法。

【請求項15】 酸素を含む混合気体を反応系に通気する請求項12から14のいずれかに記載のポリエーテル化合物の製造方法。

【請求項16】 化合物式(4)で表されるポリエーテル化合物および他の硬化性樹脂および／またはエチレン性不飽和化合物を必須成分とする画像形成材料。

【請求項17】 他の硬化性樹脂が(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体に式(2A)で表される化合物を付加させてなる樹脂である請求項16に記載の画像形成材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、重合性不飽和基を複数個含有しかつ、酸基を含有するポリエーテル化合物、これを含む樹脂組成物、それを硬化してなる硬化物、および該ポリエーテル化合物の製造方法に関する。

本発明の重合性不飽和基を有する多官能のポリエーテル化合物は、インキ、プラスチック塗料、紙印刷、フィルムコーティング、金属コーティング、家具の塗装など種々のコーティング分野、ライニング、接着剤、さらにはエレクトロニクス分野における絶縁ワニス、顔料分散レジスト、絶縁シート、積層板、半導体封止材などの多くの分野に応用が可能である。その上、本発明のポリエーテル化合物は更に酸基を有することにより、希アルカリによる高い現像性と感度を有し、プリント基板等のソルダーレジスト、顔料分散レジスト等、画像形成用途に好適である。

【0002】

【従来の技術】

紫外線や電子線の活性エネルギー線を照射することにより硬化する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、印刷関係、塗料関係、電気絶縁関係など種々の用途に開発され、実用的に使用されている。

その利点として(1)無溶剤で低公害型である、(2)硬化速度が極めて速く製品の生産性が高い、(3)固形分として硬化するので硬化前後における体積変

化が極めて小さい、(4) 素材による熱損失、または素材に対する熱影響がないため、プラスチック、紙、無機質素材などの塗料、接着剤、液状レジストインキにも種々開発されている。しかし、従来の液状レジストインキは、有機溶剤を現像液として使用しているため、大気汚染の問題がまだ残り、また溶剤が高価なうえ、耐溶剤性、耐酸性にも不安定な点がある。また、現像液として有機溶剤を使用せずにアルカリ水溶液を用いる方法は特開昭57-164595号公報等で開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

塗料、インキ、接着剤などに汎用されている活性エネルギー線硬化性樹脂として、特開平6-157965に記載されているようなエポキシ樹脂のエポキシ基をアクリル酸やメタクリル酸で開環反応させたエポキシ(メタ)アクリレート樹脂がある。しかしながら、このエポキシ(メタ)アクリレート樹脂は、硬くて脆く柔軟性も無く、硬化時の収縮が大きいという欠点を有している。例えば、紙印刷用のインキとして用いた場合、印刷後の紙面を折り曲げたりするとインキ部分に亀裂が生じるという問題が起こる。

また、鉄やアルミニウムなどの金属上の塗料に利用した場合、塗料を塗布した金属板を折り曲げ加工すると、塗膜が割れてしまい、加工できなかつたり、鉄やアルミニウムなどの金属上に塗布しても接着性が良くないことがある。また、エポキシ基にアクリル酸やメタクリル酸を十分に開環付加させ、且つ酸価を抑えるためには、エポキシ基とカルボキシル基を当量比で反応させる必要があるが、遊離の酸成分を残さないようにするために反応温度を上げたり、熟成時間を延ばしたり、又反応触媒を多量に仕込まなければならず、製造効率が低下したり、反応溶液の着色が強くなったりする問題がある。

これらの問題解決のため、特開平4-164921号公報及び特開平4-258617号公報に記載されている式(3)のアクリレート系化合物が有効であることが分かっている。但し、この式(3)のアクリレート系化合物は樹脂骨格にカルボキシル基を有さず、アルカリ現像性が無く、有機溶剤を現像液として使用する必要がある。

本発明はアルカリ現像性及び感度を向上させた化合物、それから得られた樹脂組成物、硬化物を提供すること、およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0004】

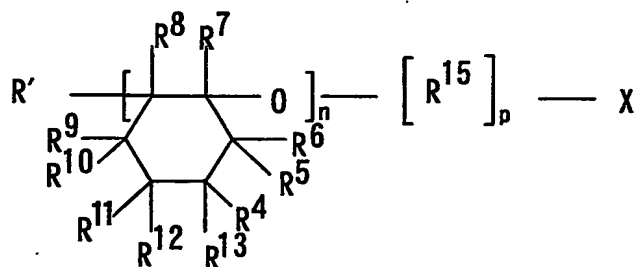
【課題を解決するための手段】

本発明者は上記事情に鑑み、優れた活性エネルギー線硬化性組成物および硬化物を与える硬化性化合物の開発を鋭意検討した結果、本発明の重合性不飽和基を複数個有し、更に酸基を有するポリエーテル化合物を見出し、さらに該化合物を含有することを特徴とする硬化性組成物を用いることにより、高い現像性を持ち、かつ光感度の高い硬化物が得られる新規のポリエーテル化合物を製造することができることを見出し、本発明に到った。

【0005】

本発明の第1は、1分子中に複数の重合性不飽和基と一個以上の酸基を有する下記式(4)

【化11】



式(4)

〔式(4)において、 R' は1分子中に m 個の活性水素を含有する有機化合物 RH_m の残基 $-RH_{m-1}$ 又は該残基に由来する基、 m は1～30の整数、 $R^4 \sim R^{13}$ は水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基、又は不飽和基を有する $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基、ここで不飽和基は $-OCO-CR^3=CR^1R^2$ を含み、 $R^1 \sim R^2$ は水素原子、 R^3 は水素原子若しくは $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基であり、かつ、 $R^4 \sim R^{13}$ の少なくとも1つは該不飽和基を有する $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基であり、 R^{15} は多塩基酸無水物の残基、 X は $-COOH$ 、 $-OPO(OH)_a(OR)_b$ または $-OSO_3R$ 〔ここで、 R は水素、メチル基またはエチル基であり、 a は1または

0であり、 $a + b = 2$ である。]、 n は1以上の整数であり、 n が個数を表す構造単位の分子全体における個数は2～50、 p は X が $-\text{OPO}(\text{OH})_a(\text{OR})_b$ または $-\text{OSO}_3\text{R}$ の場合0であり、 X が $-\text{COOH}$ の場合、1以上の整数である。]

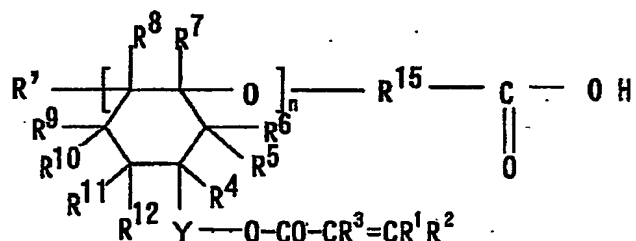
で表されるポリエーテル化合物に関する。

本発明の第2は、重合性不飽和基が(メタ)アクリロイル基である本発明の第1のポリエーテル化合物に関する。

本発明の第3は、酸基がカルボキシル基である本発明の第1のポリエーテル化合物に関する。

本発明の第4は、1分子中に複数の(メタ)アクリロイル基と一個以上のカルボキシル基を有する下記式(4A)、

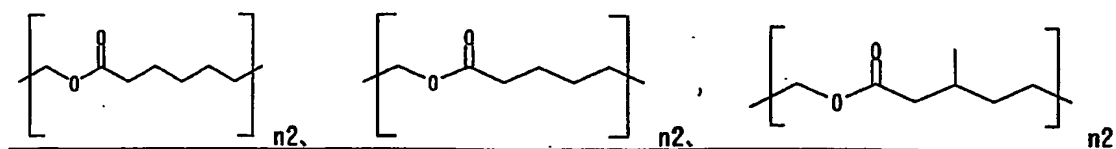
【化12】



式(4A)

[式(4A)において、 R' は1分子中に m 個以上の活性水素を含有する有機化合物 $R'H_m$ の残基 $-R'H_{m-1}$ または該残基に由来する基、 m は1～30、 $R^4 \sim R^1$ は、水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素であり、 $-\text{OCO}-\text{CR}^3=\text{CR}^1\text{R}^2$ の R^1 、 $\sim R^2$ は水素原子であり、 R^3 は水素原子またはメチル基であり、 Y は $-(\text{CH}_2)_{n_1}-$ で n_1 は1～6又はこれらを構成する水素の一部がメチル基、エチル基、プロピル基に置き換わっているもの又は、以下の構造式

【化 1 3】



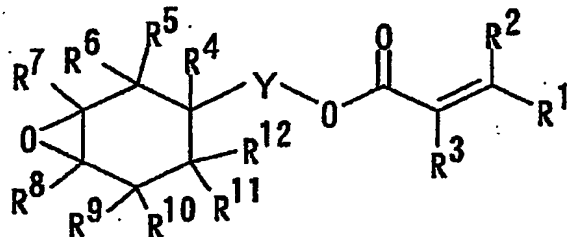
のいずれかで n_2 が 1 ～ 10 までのもの、 R^{15} は多塩基酸無水物が開環して生じた残基、 n は 1 以上の整数であり、 n が個数を表す構造単位 of 分子全体における個数は 2 ～ 50]

で表される本発明の第 1 のポリエーテル化合物に関する。

本発明の第 5 は、多塩基酸無水物がテトラヒドロ無水フタル酸、4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、3, 4, 5, 6-テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸の群から選ばれる少なくとも一つである本発明の第 1 から 3 のいずれかのポリエーテル化合物に関する。

本発明の第 6 は、1 分子中に m 個の活性水素を含有する有機化合物 RH_m がカルボン酸類、アルコール類、フェノール類、アミン類、チオール類、またはシラノール類（これらを R^*H_m で表す）であり、 m は 1 ～ 30 の整数であり、該有機化合物と式 (2A)

【化 1 4】

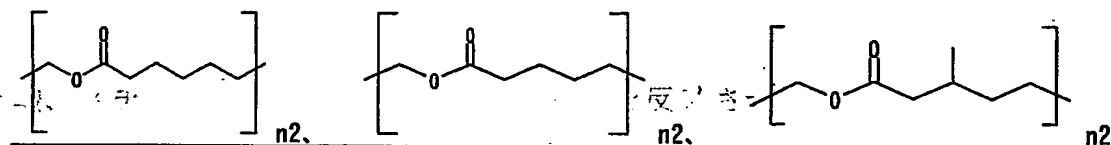


式 (2A)

＜式 (2A) において、 R^1 および R^2 は水素原子、 R^3 は水素原子またはメチル基、 $R^4 \sim R^{12}$ はそれぞれ水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、 Y は $-(CH_2)_{n1}-$ で n_1 は 1 ～ 6 又はこれらを構成する水素の一部がメチル基、エチル

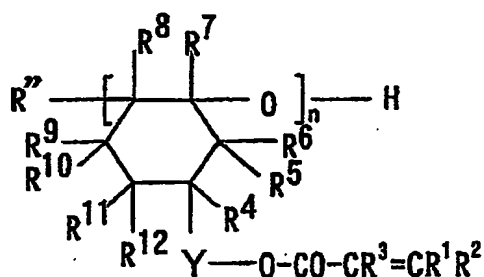
基、プロピル基に置き換わっているもの又は、以下の構造式のいずれかで n が 1～10までのもの。>

【化 15】



で表される化合物を反応させてなる式(3A)

【化 16】

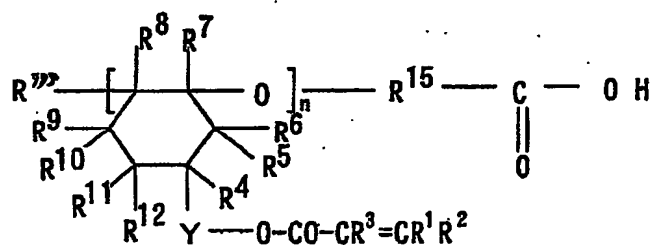


式(3A)

<式(3A)において、 R' はカルボン酸類、アルコール類、フェノール類、アミン類、チオール類、またはシラノール類の残基- R^*H_{m-1} または該残基に由来する基、 R^1 および R^2 は水素原子、 R^3 は水素原子またはメチル基、 $R^4 \sim R^{12}$ はそれぞれ水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、 Y は式(2A)の場合と同じであり、 n は2～50>

で表される化合物に多塩基酸無水物を反応させてなる、式(4A)

【化 17】



式(4A)

<式(4A)において、 R^{15} は多塩基酸無水物の残基、 R' は- R^*H_{m-1} 又は該残基に由来する基>

で表される本発明の第1のポリエーテル化合物に関する。

本発明の第7は、1分子中に m 個の活性水素を有する有機化合物がトリメチロールプロパンである本発明の第1～6のいずれかのポリエーテル化合物に関する。

本発明の第8は、式(2A)で表される化合物が3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートである本発明の第6または7のポリエーテル化合物に関する。

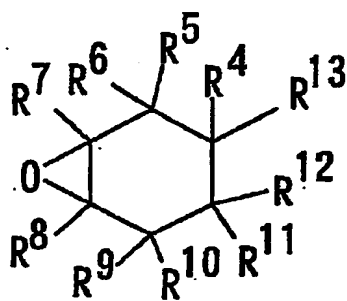
本発明の第9は、本発明の第1～8のいずれかのポリエーテル化合物と他の硬化性樹脂および/またはエチレン性不飽和化合物を含むことを特徴とする硬化性樹脂組成物に関する。

本発明の第10は、他の硬化性樹脂が(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体に式(2A)で表される化合物を付加させてなる樹脂である本発明の第9の硬化性樹脂組成物に関する。

本発明の第11は、本発明の第9または10の硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物に関する。

本発明の第12は、1分子中に m 個の活性水素を有する有機化合物 RH_m (ここで、 m は1～30)と式(2)

【化18】

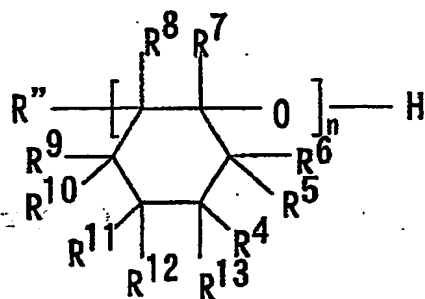


式(2)

< $R^4 \sim R^{13}$ は、水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素、又は不飽和基を有する $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素、ここで不飽和基は $-OCO-CR^3=CR^1R^2$ を含み、 $R^4 \sim R^{13}$ の少なくとも一つは前記不飽和基であり、 $R^1 \sim R^2$ は水素原子であり、 R^3 は水素原子もしくは $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素>

で表される化合物を反応させて式(3)で表される化合物を得る工程、

【化19】

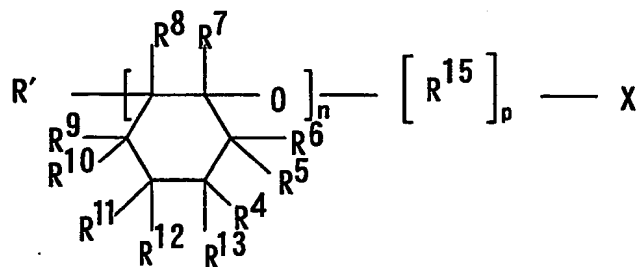


式(3)

＜式(3)において、 R'' は1分子中に m 個の活性水素を有する有機化合物の残基 $-RH_{m-1}$ または該残基に由来する基で、 $R^4 \sim R^{13}$ は、水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素、又は不飽和基を有する $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素。ここで不飽和基は $-OCO-CR^3=CR^1R^2$ を含み、 $R^1 \sim R^2$ は水素原子であり、 R^3 は水素原子若しくは $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素＞、

および式(3)で表される化合物に多塩基酸無水物、磷酸、磷酸エチル、磷酸ジエチル、グルコース磷酸のモノアルキルエステルもしくはジアルキルエステル、硫酸、メチル硫酸、エチル硫酸のいずれかを反応させる工程からなる式(4)

【化20】



式(4)

〔式(4)において、 R' は1分子中に m 個の活性水素を含有する有機化合物 RH_m の残基 $-RH_{m-1}$ 又は該残基に由来する基、 m は1～30の整数、 $R^4 \sim R^{13}$ は水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基、又は不飽和基を有する $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基、ここで不飽和基は $-OCO-CR^3=CR^1R^2$ を含み、 $R^1 \sim R^2$ は水素原子、 R^3 は水素原子若しくは $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基であり、かつ、 $R^4 \sim R^{13}$ の少なくとも1つは該不飽和基を有する $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基であり、 R^{15} は多

塩基酸無水物の残基、Xは $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OPO}(\text{OH})_a(\text{OR})_b$ または $-\text{OSO}_3\text{R}$ [ここで、Rは水素、メチル基またはエチル基であり、aは1または0であり、 $a+b=2$ である。]、nは1以上の整数であり、nが個数を表す構造単位の分子全体における個数は2～50、pはXが $-\text{OPO}(\text{OH})_a(\text{OR})_b$ または $-\text{OSO}_3\text{R}$ の場合0、Xが $-\text{COOH}$ の場合、1以上の整数である。]

で表されるポリエーテル化合物の製造方法に関する。

本発明の第13は、化学当量比(式(3)で表される化合物/多塩基酸無水物)が1～30である本発明の第12のポリエーテル化合物の製造方法に関する。

本発明の第14は、酸価(固形分換算値)が5～150KOHmg/gである本発明の第12または13のポリエーテル化合物の製造方法に関する。

本発明の第15は、酸素を含む混合気体を反応系に通気する本発明の第12から14のいずれかのポリエーテル化合物の製造方法に関する。

本発明の第16は、化合物式(4)で表されるポリエーテル化合物および他の硬化性樹脂および/またはエチレン性不飽和化合物を必須成分とする画像形成材料に関する。

本発明の第17は、他の硬化性樹脂が(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体に式(2A)で表される化合物を付加させてなる樹脂である本発明の第16の画像形成材料に関する。

【0006】

本発明の目的化合物である不飽和基含有ポリエーテル化合物の合成の第一段目反応原料として、1分子中に1個以上の活性水素を有する有機化合物 RH_m が必要であり、これらとしては、カルボン酸類、アルコール類、フェノール類、アミン類、チオール類、シラノール類が挙げられる。このときに使用するカルボン酸の具体的な例としては、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、動植物油の脂肪酸、フタル酸、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ジフェニルエーテ

ルテトラカルボン酸、ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸、テトラカルボキシベンゾフェノン、(メタ)アクリル酸 β -カルボキシエチル、2-(メタ)アクリロキシエチルコハク酸、2-(メタ)アクリロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロキシエチルフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヒドロゲンフタレート、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルヒドロゲンフタレートなどが挙げられる。

【0007】

又、アルコール類を使用する時の具体的な例としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール等の脂肪族アルコール、ベンジルアルコールのような芳香族アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、オキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、シクロヘキサンジメタノール、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、水添ビスフェノールS等の多価アルコール等、その他(メタ)アクリル酸エステルモノマーである、2-ヒドロキシエチルアクリレートや2-ヒドロキシエチルメタクリレートも使用可能である。

【0008】

フェノール類としては、フェノール、クレゾール、カテコール、ピロガロール、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、4, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、フェノール樹脂、クレゾールノボラック樹脂などがある。

アミン類としては、モノメチルアミン、ジメチルアミン、モノメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、プロピルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミン、ベンジルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、4, 4-ジアミノジフェニルメタン、イソホンジア

ミン、トルエンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、エタノールアミン等がある。

【0009】

チオール類としては、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、フェニルメルカプタン等が挙げられる。

【0010】

さらに、その他の1個以上の活性水素を有する化合物としてはシラノール基を有するシリコン化合物や、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル部分加水分解物、澱粉、セルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ヒドロキシエチルセルロース、アクリルポリオール樹脂、スチレンアリアルアルコール共重合樹脂、スチレン-マレイン酸共重合樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、ポリエステルカルボン酸樹脂、ポリカプロラクトンポリオール樹脂、ポリプロピレンポリオール、ポリテトラメチレングリコール、ポリカーボネートポリオール類及び水酸基を有するポリブタジエン、ヒドロキシエチルセルロース、酢酸セルロースなどのセルロース系ポリマーがある。

【0011】

これら1個以上の活性水素を有する化合物であればどのようなものでも用いることが出来、それらは2種以上混合してもよい。なお、上記1個以上の活性水素を有する化合物を使用することなく、原料中の水分を開始剤として作用させて式(3)で表されるポリエーテル化合物を形成させることもできる。

上記1個以上の活性水素を有する有機化合物と式(2)で表される化合物の反応時には、触媒を使用することが好ましい。触媒としては、 BF_3 、 ZnCl_2 、 AlCl_3 、 SnCl_4 等のルイス酸又はコンプレックス類を挙げることができる。さらに、スルホニウム系、アイオニウム系等の光を照射することにより酸を発生する光カチオン触媒も使用することができる。これらの触媒は、反応物に対して0.01~10重量%用いることが好ましく、特に0.1~5重量%の範囲で使用する事が好ましい。触媒の使用量が0.1重量%より少ないと反応に長時間を要するので好ましくない。また、10重量%を超えて使用すると副反応が起こりやすく、生成物が着色したり、ゲル化したりするので、好ましくない。1分

子中に1個以上の活性水素を有するカルボン酸類、アルコール類、フェノール類、アミン類、チオール類と式(2)で表される化合物の反応は、前記のカルボキシ基や水酸基等1化学当量に対して、式(2)で表される化合物のエポキシ基が3～50化学当量となるような割合で使用する事が必須であり、特に5～30化学当量となるような割合で使用する事が好ましい。3化学当量未満であると、得られるポリエーテル化合物を硬化組成物としたときの硬化物の塗膜硬度も低下して好ましくない。また、50化学当量を超えるとゲル化し易くなることや液粘度が高くなりすぎてハンドリングや紫外線硬化時の感度等が悪化し、好ましくない。さらに、反応時間は、0.5～24時間が好ましく、特に好ましくは2～5時間である。反応温度は、-50～100℃が好ましく、特に-20℃～50℃が好ましい。100℃を超えるようであればゲル化が起こりやすくなるとともに着色が激しくなる。ゲル化や着色を抑制するためには、下記のような溶媒を使用することも有効である。

【0012】

溶媒としては前記特開平4-164921号公報や特開平4-258617号公報において記されるように活性水素を有していないものを使用することもできる。

即ち、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族溶媒その他エーテル、脂肪族炭化水素、エステル類等を使用することができる。

又、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等の他、活性水酸基や活性カルボキシ基を有さないアクリルモノマー等を使用することもできるが、トルエンやキシレンのような炭化水素系を使用することが望ましい。

溶媒の使用量は、出発原料に対して重量比で0.2倍量～5倍量、好ましくは、0.5～3倍量である。溶媒の使用量が、出発原料に対して0.2倍量より低いと生成物の粘度が高くなるため、反応熱の除熱が難しくなり、得られる生成物が着色するので好ましくない。逆に、5倍量より多くなると上記(4)で表される1分子中に複数の重合性不飽和基と一個以上の酸基を同時に有するポリエーテ

ル化合物を硬化性樹脂組成物として使用する際、硬化速度が遅くなり、かつ、硬化物の物性が劣るので好ましくない。

【0013】

又、上記特開平4-258617号公報には、反応液に50-10,000ppmのハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、メチルハイドロキノン、P-ベンゾキノン、フェノチアジン等の重合防止剤の為に添加しなければならない、と記載されているが、合成中に活性水素を有する重合禁止剤は、基質と反応し、その効果は失われるため、本発明の製造方法においては、ゲル化を防ぐために反応時に空気等酸素含有気体を通気することが好ましい。空気等酸素含有気体を通気しない場合、活性水素を有する有機化合物1分子に対して式(2)で表される化合物の反応比が2未満の時はゲル化しにくい、式(2)の反応比を上げていくとゲル化する。工業的製造においては安全上、窒素と空気を混合して7%程度の酸素濃度の混気を作って用いることが望ましい。

【0014】

式(2)で表される化合物としては、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、ε-カプロラクトン変性3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートなどがある。なお、式(2)では表されないが、ビニルヘキセンモノエポキサイド、シクロヘキセンオキサイド、α-ピネンオキサイド、エポキシ化テトラヒドロベンジルアルコール、及びカプロラクトン変性エポキシ化テトラヒドロベンジルアルコールなども式(2)で表される化合物と同様に使用可能である。

中でも3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート(ダイセル化学工業(株)製、Cyclomer A-200等)が好ましい。

【0015】

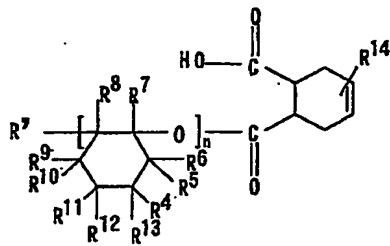
以上のようにして得られた式(3)のポリエーテル化合物を更に多塩基酸無水物と反応させることにより、本発明の式(4)で表される1分子中に複数の重合性不飽和基と一個以上の酸基等を有するポリポリエーテル化合物が得られる。反応させる多塩基酸無水物には特に制限はなく、飽和多塩基酸無水物や不飽和多塩基酸無水物のいずれをも又それ自身で既にカルボキシル基等の酸基を含有してい

る二塩基酸無水物も使用することができる。このような多塩基酸無水物としては、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ナジック酸、テトラヒドロ無水フタル酸、テトラブromo無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルプテニルテトラヒドロ無水フタル酸、無水イタコン酸、オクテニル無水コハク酸、ペンタドデセニル無水コハク酸、クロレンド酸無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、無水トリメリット酸、無水ヘット酸、無水ハイミック酸、無水アジピン酸、無水アゼライン酸、無水セバシン酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物などを挙げることができる。これらの中で、無水コハク酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸及びメチルテトラヒドロ無水フタル酸が好適に使用することができるが、これらの中でも、脂環式多塩基酸無水物が特に好ましい。本発明において、多塩基酸無水物は、1種を単独で使うことができ、あるいは2種以上を組み合わせることもできる。

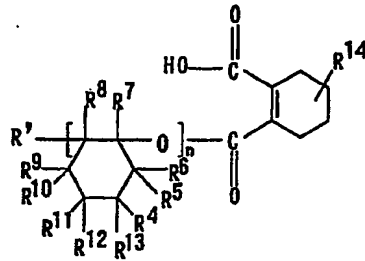
【0016】

例えば、多塩基酸無水物として、テトラヒドロ無水フタル酸、4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、3, 4, 5, 6-テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸を用いた場合、得られる式(4)のポリエーテル化合物はXが-COOHであり、以下のような構造式を有することになる。

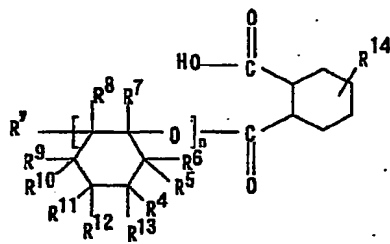
【化 21】



式 (5A)



式 (6A)



式 (7A)

【0017】

式 (5A)、(6A)、(7A) において、 R^{14} は水素原子、若しくはメチル基等のアルキル基で表される。

式 (4) において、X が $-OPO(OH)_a(OR)_b$ の場合、多塩基酸無水物の代りに磷酸及び磷酸エチル、磷酸ジエチル、グルコース磷酸等のモノアルキルエステルやジアルキルエステル等（磷酸類）が使用される。

また、式 (4) において、X が $-OSO_3R$ の場合、多塩基酸無水物の代りに硫酸及びエチル硫酸やメチル硫酸等の酸性硫酸エステル等（硫酸類）が使用される。

また、多塩基酸無水物や磷酸類、硫酸類との反応は、式 (3) のポリエーテル化合物を合成する際に用いた反応媒体を分離することなく反応希釈剤溶液のまま行うこともできるし、反応希釈剤を分離して行ってもよい。また、多塩基酸無水物をトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、メタノール、イソプロパノール、シクロヘキサノールなどのアルコール類、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素類、石油エーテル、石油ナフサなどの石油系溶剤、セロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ類、カルピトール、ブチルカルピトールなどのカルピトール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルピトールアセテート、ブチルカルピトール

ルアセテートなどの酢酸エステル類やメチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類などに溶解して添加反応させてもよい。また、これらの有機溶剤のほかに、反応希釈剤として光重合性モノマーを用いることもできる。反応希釈剤として用いることができる光重合性モノマーとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、2-ブトキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エチルカルビトール（メタ）アクリレートなどの単官能アクリレート化合物、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、多官能エポキシアクリレート類などの多官能アクリレートなどを挙げるることができる。なお、（メタ）アクリレートは、アクリレート及びメタクリレートの両者を示すものである。

【0018】

本発明において、これらの反応希釈剤は1種を単独で使用することも、あるいは2種以上を組み合わせて使用することもできる。本発明において、式（3）のポリエーテル化合物と多塩基酸無水物との反応は、酸素を含む湿気の通気下でハイドロキノンやメトキノン等の重合禁止剤の存在下、80～120℃で行うことが好ましい。反応温度が80℃未満であると、反応速度が遅く、反応に長時間を要するおそれがある。反応温度が120℃を超えると多官能アクリレートが熱重合を起こし、反応中にゲル化を生ずるおそれがある。このとき必要に応じて、ト

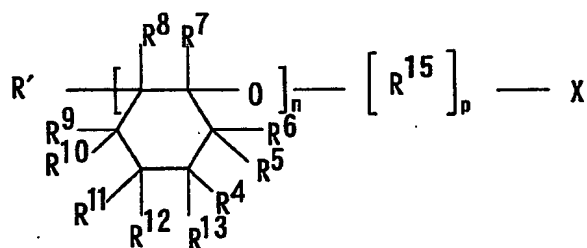
リエチルアミン等の三級アミン、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等の四級アンモニウム塩、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、トリフェニルホスフィン等のリン化合物等を触媒として添加してもよい。

【0019】

本発明のポリエーテル化合物は、前記の合成法から明らかなように、前記の多塩基酸無水物の開環、リン酸類、硫酸類の反応した下記式(4)で表される。

【0020】

【化22】



式(4)

【0021】

式(4)において、 R' は1分子中に m 個の活性水素を含有する有機化合物 RH_m の残基 $-RH_{m-1}$ 又は該残基に由来する基、 m は1～30の整数、 $R^4 \sim R^{13}$ は水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基、又は不飽和基を有する $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基、ここで不飽和基は $-OCO-CR^3=CR^1R^2$ を含み、 $R^1 \sim R^2$ は水素原子、 R^3 は水素原子若しくは $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基であり、かつ、 $R^4 \sim R^{13}$ の少なくとも1つは該不飽和基を有する $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基であり、 R^{15} は多塩基酸無水物、燐酸及び燐酸エチル、燐酸ジエチル、またはグルコース燐酸等のモノアルキルエステルやジアルキルエステル、または硫酸及びエチル硫酸やメチル硫酸等の酸性硫酸の残基、 X は $-COOH$ 、 $-OPO(OH)_a(OR)_b$ または $-OSO_3R$ [ここで、 R は水素、メチル基またはエチル基であり、 a は1または0であり、 $a+b=2$ である。]、 n は1以上の整数であり、 n が個数を表す構造単位 of 分子全体における個数は2～50であることが必須であり、好ましくは、5～20である。 p は X が $-OPO(OH)_a(OR)_b$ または $-OS$

O_3R の場合 0 であり、 X が $-COOH$ の場合、1 以上の整数である。

該構造単位の個数が 50 より多いと、得られる式 (4) で表わされるポリエーテル化合物中の不飽和基の数が必要以上に多くなり、硬化性樹脂として使用した場合、架橋密度が高くなりすぎて得られる硬化膜が脆くなり、好ましくない。

さらに、 R^{15} は多塩基酸無水物等の開環残基で、好ましくは脂環基を含む。

また、樹脂の酸価(固形分換算値)としては、アルカリ現像性や感度を考慮すると、通常は $5 \sim 150 \text{ KOHmg/g}$ 、好ましくは、 $25 \sim 150 \text{ KOHmg/g}$ であり、更に好ましくは $45 \sim 140 \text{ KOHmg/g}$ である。多塩基酸無水物を反応させて得られる式 (4) で表される樹脂の酸価が 5 KOHmg/g 未満であると、ソルダーフォトレジストインキ組成物として使用した場合、希アルカリによる現像性が低下するおそれがある。

該樹脂の酸価が 150 KOHmg/g を超えると、硬化性樹脂組成物とした場合、保存安定性が低下するおそれがある。

【0022】

なお、1 分子中に m 個の活性水素を含有する有機化合物 RH_m として、 m が 2 以上の多価化合物を使用した場合、上記式 (4) の R' としては、それが有する活性水素がそのまま残っている場合の $-RH_{m-1}$ の他、1 個の活性水素が反応した場合 $\sim m-1$ 個の活性水素が全て反応し式 (4) における R' を除いた構造と同様の構造を $m-1$ 個有する分岐構造となる各種場合があり得ることとなる。同様に前記式 (3) の R'' としては、それが有する活性水素がそのまま残っている場合の $-RH_{m-1}$ の他、1 個の活性水素が反応した場合 $\sim m-1$ 個の活性水素が全て反応し式 (3) の R'' を除いた構造と同様の構造を有する $m-1$ 個の分岐構造を持つ各種場合があり得ることとなる。本明細書で「該残基に由来する基」とはこのような場合をいう。より具体例を挙げると、1 分子中に m 個の活性水素を含有する有機化合物として、トリメチロールプロパンを使用した場合を式 (3) の化合物でみると、 R'' は残基 $CH_3CH_2C(CH_2OH)_2CH_2O-$ (残りの活性水素は全部未反応) である場合の他、これに含まれる 2 個の活性水素の内の 1 個または 2 個全部を各々反応の起点とし、式 (2) の化合物が反応したもの、すなわち式 (3) の R'' を除いた構造と同様の構造を 1 個又は 2 個 (

但し各構造における n に相当する数は互いに同一又は異なる）有する「該残基に由来する基」を持つこととなる。残基中の 2 個の活性水素が全て反応した場合は合計 3 個の前記構造（分子全体として分岐）となり得る。トリメチロールプロパンの場合の式（3）に相当する化合物に更に多塩基酸無水物等を反応させて得られる式（4）に相当するエーテル化合物においても同様である。

【0023】

本発明の樹脂組成物は前記（4）で表されるポリエーテル化合物を 15 重量%以上含むものが好ましい。本発明の樹脂組成物は前記本発明のポリエーテル化合物と（メタ）アクリル酸-（メタ）アクリル酸エステル共重合体に式（2A）で表される化合物を付加させてなる樹脂のような硬化性樹脂および／またはエチレン性不飽和化合物とのブレンド物が挙げられる。この樹脂の具体例としては、ダイセル化学工業で製造・販売されている「ACA200またはCyclomer P」がある。

前記エチレン性不飽和化合物の具体例としては、 β -カルボキシエチル（メタ）アクリレート、イソボニル（メタ）アクリレート、オクチルノデシル（メタ）アクリレート、エトキシフェニル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（メタ）アクリレート、 α -ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、ジメチロールジシクロペンタンジ（メタ）アクリレート、各種PEGジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリ（メタ）アクリレート、グリセリンプロポキシトリトリ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAエトキシレートジ（メタ

）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ラクトン変性可とう性（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリロイルホスフェート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

また式（4）で表されるポリエーテル化合物を他の重合性オリゴマーである各種のエポキシアクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、不飽和ポリエステルやポリエステル（メタ）アクリレート及びポリエーテル（メタ）アクリレートやこれらのポリマー等と併用使用してもよい。

【0024】

上記（メタ）アクリル酸-（メタ）アクリル酸エステル共重合体に式（2A）で表される化合物を付加させてなる樹脂および／またはエチレン性不飽和化合物は、必要に応じて1種又は2種以上を任意の割合で混合使用することができる。

【0025】

（メタ）アクリル酸-（メタ）アクリル酸エステル共重合体に式（2A）で表される化合物を付加させてなる樹脂および／またはエチレン性不飽和化合物の使用量は、樹脂組成物中、1～85重量%、好ましくは、10～80重量%の範囲で使用される。これら、エチレン性不飽和化合物は、公知の方法によって合成できるし又容易に市場より入手できる。

【0026】

本発明の樹脂組成物は、公知の方法、紫外線、電子線、X線、 γ 線のような活性エネルギー線を照射することにより硬化することができ、硬化物が得られる。熱硬化させることもできるが、紫外線を用いて硬化させることが最も一般的である。例えば、低圧又は高圧水銀灯、キセノン灯を用い紫外線を照射すれば容易に硬化する。本発明の樹脂組成物は、各種基材、例えば、紙、金属、プラスチック、ガラス、セラミック、コンクリート及び木等に対するコーティング剤、塗料、インキ、レジスト等として有用である。紫外線による硬化の場合には、通常、光

重合開始剤を使用する必要がある。

【0027】

光重合開始剤としては、公知のどのような光重合開始剤であってもよいが、配合後の貯蔵安定性のよいことが要求される。このような光重合開始剤としては、例えば、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾインアルキルエーテル系、2,2-ジエトキシアセトフェノン、4'-フェノキシ-2,2-ジクロロアセトフェノンなどのアセトフェノン系、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4'-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノンなどのプロピオフェノン系、ペンジルジメチルナタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン及び2-エチルアントラキノン、2-クロルアントラキノンなどのアントラキノン系、その他、チオキサントン系光重合開始剤等が挙げられる。

【0028】

これら光重合開始剤は、一種でも、二種以上を任意の割合で混合使用してもかまわない。その使用量は、通常樹脂組成物の0.1～30重量%であり、好ましくは1～20重量%である。さらに、好ましくは1～5重量%である。光重合開始剤の使用量が0.1重量%未満では、硬化速度が遅く、より強いエネルギーの照射装置を必要とし、安全性、生産性および経済性において問題があり、逆に、30重量%を超える量を使用しても硬化速度は向上せず、むしろ、硬化物の物性が低下するので、好ましくない。

本発明の樹脂組成物は、所望により、重合禁止剤、シランカップリング剤、酸化防止剤、光安定剤、可塑剤、レベリング剤、消泡剤、顔料、無機充填剤、有機溶剤を使用することができる。本発明の樹脂組成物は各成分を均一に混合することにより得ることができる。

【0029】

本発明の樹脂組成物を基材に塗布する方法としては、スピンコート法、ロールコート法、ディッピング法、スプレー法、カーテンフローコート法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法、グラビアコート法等を挙げることができる。

【0030】

本発明の樹脂組成物は必要に応じて他の硬化性樹脂とブレンドすることにより、画像形成材料として使用することもできる。

【0031】

【実施例】

以下、本発明を実施例および比較例により具体的に説明する。なお、実施例および比較例中の部は、重量部である。

【0032】

(実施例1)

攪拌機、温度調節装置、温度計を備えた5リットル反応器に、トリメチロールプロパン (TMP) 134.2部と、前記式(2)構造を持つ化合物の具体例である3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート (ダイセル化学工業(株)製、Cyclomer A-200) 2730部およびトルエンを1540部仕込み、液温を35℃に昇温し、次いで三フッ化ホウ素のジエチルエーテル錯体41部を約3時間で滴下し、反応を行なった。滴下終了後、混合液のオキシラン酸素濃度が0.05%以下になるまで反応させた。なお、反応終了まで反応中のラジカル重合によるゲル化を防ぐために7%の酸素になる窒素と空気の混気を83ml/分で液中に通気させた。

得られた式(3)に該当する化合物(ここでは、ポリアクリレート系化合物という)の固形分(120℃*1時間での乾燥残分)や粘度及びGPCによる分子量は次の通りであった。

固形分65.4%、粘度(25℃)181cps、酸価=2.5KOHmg/g、 $M_w=3,640$ 、 $M_n=1,760$

得られたポリアクリレート系化合物をトルエン溶液のまま $^1\text{H-NMR}$ 測定を行い構造確認した。NMRチャートを図1に示す。

図1のNMRチャートにおいて、7.2ppm(ピークの一部は化学式のため欠けている)及び2.3ppmは溶媒であるトルエンのプロトンピークである。上記で得られたポリアクリレート系化合物による吸収は、6.4~5.8ppmにアクリロイル基による3H分のピーク、4ppmがシクロ環とアクリロイドに

挟まれたメチレン 2 H 分のピーク、3.5 ppm はメインのエポキシ開環部 2 H 分のピークで他に TMP の水酸基に隣接したメチレンの 2 H 分のプロトン及び樹脂末端水酸基の 1 H プロトンが重なっている。更に 2.0 ppm はシクロ環上の 3 級炭素に付く 1 H プロトンで、1.9 ~ 1.2 ppm のピークがシクロ環上の 2 級炭素に付く 6 H のピークである。夫々のプロトン強度比がほぼ理論値であることが確認でき、式 (2) のエポキシ部が完全に開環していることが分かる。

また、開環の開始剤として用いたトリメチロールプロパンのメチル部 (CH_3 : 3 H) の 0.9 ppm の吸収強度と先のシクロ環上の 3 級炭素に付く 1 H プロトンの強度比は 2 : 10 であり、仕込み mol 比の 1 : 15 からの理論値に合致していることが確認できる。

以上のように得られたポリアクリレート系化合物にさらに二塩基酸無水物であるテトラヒドロ無水フタル酸を以下のように付加反応させた。

攪拌機、温度調節装置、温度計を備えた 500 ml 反応器に、式 (3) のポリ(メタ)アクリレート系化合物のトルエン溶液(固形分: 65%) 300 部とテトラヒドロ無水フタル酸 31 部及びハイドロキノンモノメチルエーテル 0.33 部を仕込み、液温を 90℃ に昇温、次いでイミダゾール 0.83 部を添加し、付加反応を進め反応中経時的にサンプリングして、酸価及び GPC 測定を行った。反応は 10 時間行い、酸価はこの反応の理論値の 35 KOH mg/g に対して 36 KOH mg/g であること(固形分換算酸価 = 51 KOH mg/g)、又 GPC 測定ではテトラヒドロ無水フタル酸による低分子側のピークがほぼなくなったことを確認した。

得られた式 (4) のポリエーテル化合物(ここでは、酸無水物付加ポリアクリレート系化合物という)の固形分(120℃ * 1 時間乾燥)や粘度及び GPC による分子量は次の通りであった。

固形分 69.2%、粘度(25℃) 1,600 cps、 $M_w = 3,740$ 、 $M_n = 1,810$

この二塩基酸無水物付加ポリアクリレート系化合物をトルエン溶液のまま ^1H -NMR 測定を行い構造確認した。NMR チャートを図 2 に示す。

【0033】

図2のNMRチャートにおいて、7.2 ppm (ピークの一部は化学式のため欠けている) 及び2.3 ppmは溶媒であるトルエンのプロトンピークである。図1のNMRチャートに対して、テトラヒドロ無水フタル酸 (THPA) による次の3ピークが追加されている。先ず低磁場側の5.7 ppmはTHPAの二重結合部のメチンによるピークで、3.0 ppmはTHPAのエステルが隣接する三級炭素のメチンによるものである。これら2つのシグナルはTHPA単体及びこの反応初期のサンプルでは夫々6.0 ppmと3.4 ppmにみられるがポリアクリレート化合物との結合によりピーク位置がシフトがみられる。最後にTHPAのメチレン部の4Hの吸収は2.6 ppm及び2.3 ppmに2Hに分かれて吸収がみられる。2.3 ppmのピークは媒体のトルエンのメチル基による吸収と重なるが、5.7、3.0、2.6 ppmのプロトン強度比がほぼ等しいことが確認できた。又、これらの強度と4.0 ppmのアクリロイル基とシクロ環に挟まれるメチレン2Hの強度比を比較すると4:19であり、仕込みm o l比の3:15と合致していることが確認できた。

【0034】

(実施例2)

攪拌機、温度調節装置、温度計を備えた3リットル反応器に、トリメチロールプロパン (TMP) 134.2部と、前記式(2)構造を持つ化合物である3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート (ダイセル化学工業(株)製、Cyclomer A-200) 1092部およびトルエンを650部仕込み、液温を35℃に昇温、次いで三フッ化ホウ素のジエチルエーテル錯体16.4部を約3時間で滴下し、反応を行なった。滴下終了後、混合液のオキシラン酸素濃度が0.05%以下になるまで反応させた。なお、反応終了まで反応中のラジカル重合によるゲル化を防ぐために7%の酸素になる窒素と空気の混気を50 ml /分で液中に通気させた。

得られたポリアクリレート系化合物の固形分 (120℃*1時間乾燥) や粘度及びGPCによる分子量は次の通りであった。

固形分64.5%、粘度 (25℃) 98 cps、酸価=2.0 KOHmg/g、Mw=1,410、Mn=1,020

以上のように得られたポリアクリレート系化合物にさらに、二塩基酸無水物であるテトラヒドロ無水フタル酸を以下のように付加反応させた。

攪拌機、温度調節装置、温度計を備えた500ml反応器に、式(3)のポリアクリレート系化合物のトルエン溶液(固形分:65%)300部とテトラヒドロ無水フタル酸72.5部及びハイドロキノンモノメチルエーテル0.33部を仕込み、液温を90℃に昇温、次いでイミダゾール0.83部を添加し、付加反応を進め反応中経時的にサンプリングして、酸価及びGPC測定を行った。反応は10時間行い、酸価はこの反応の理論値の72KOHmg/gに対して74KOHmg/gであること(固形分換算酸価103KOHmg/g)、又GPC測定ではテトラヒドロ無水フタル酸による低分子側のピークがほぼなくなったことを確認した。

得られた酸無水物付加ポリアクリレート系化合物の固形分(120℃*1時間乾燥)や粘度及びGPCによる分子量は次の通りであった。

固形分71.8%、粘度(25℃)1,150cps、 $M_w=1,550$ 、 $M_n=1,180$

【0035】

(実施例3)

攪拌機、温度調節装置、温度計を備えた3リットル反応器に、トリメチロールプロパン(TMP)134.2部と、前記式(2)構造を持つ化合物である3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート(ダイセル化学工業(株)製、Cyclomer M-100)1176部およびトルエン695部を仕込み、液温を35℃に昇温、次いで三フッ化ホウ素のジエチルエーテル錯体17.6部を約3時間で滴下し、反応を行なった。滴下終了後、混合液のオキシラン酸素濃度が0.05%以下になるまで反応させた。なお、反応終了まで反応中のラジカル重合によるゲル化を防ぐために7%の酸素になる窒素と空気の混気を50ml/分で液中に通気させた。得られたポリメタクリレート系化合物の固形分(120℃*1時間乾燥)や粘度及びGPCによる分子量は次の通りであった。

固形分65.2%、粘度(25℃)90cps、酸価1.5KOHmg/g、 $M_w=1,480$ 、 $M_n=1,090$

以上のように得られたポリメタクリレート系化合物に更に二塩基酸無水物であるテトラヒドロ無水フタル酸を以下のように付加反応させた。

攪拌機、温度調節装置、温度計を備えた500ml反応器に、ポリメタクリレート系化合物のトルエン溶液（固形分：65%）300部とテトラヒドロ無水フタル酸71部及びハイドロキノンモノメチルエーテル0.33部を仕込み、液温を90℃に昇温、次いでイミダゾール0.83部を添加し、付加反応を進め反応中経時的にサンプリングして、酸価及びGPC測定を行った。反応は10時間行い、酸価はこの反応の理論値の71KOHmg/gに対して73KOHmg/g（固形分換算酸価=100KOHmg/g）であること、又GPC測定ではテトラヒドロ無水フタル酸による低分子側のピークがほぼなくなったことを確認した。

得られた酸無水物付加アクリレート系化合物の固形分（120℃*1時間乾燥）や粘度及びGPCによる分子量は次の通りであった。固形分73.0%、粘度（25℃）1,460cps、 $M_w=1,570$ 、 $M_n=1,200$

【0036】

（実施例4）

攪拌機、温度調節装置、温度計を備えた2リットル反応器に、アクリル酸72部と、前記式（2）構造を持つ化合物である3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート（ダイセル化学工業（株）製、Cyclomer A-200）910部およびトルエンを520部仕込み、液温を35℃に昇温、次いで三フッ化ホウ素のジエチルエーテル錯体13.7部を約3時間で滴下し、反応を行なった。滴下終了後、混合液のオキシラン酸素濃度が0.05%以下になるまで反応させた。なお、反応終了まで反応中のラジカル重合によるゲル化を防ぐために7%の酸素になる窒素と空気の混気を33ml/分で液中に通気させた。得られたポリアクリレート系化合物の固形分（120℃*1時間乾燥）や粘度及びGPCによる分子量等は次の通りであった。

固形分 65.4%、粘度（25℃）75cps、 $M_w=1,380$ 、 $M_n=940$

以上のように得られたポリアクリレート系化合物に更に二塩基酸無水物である

テトラヒドロ無水フタル酸を以下のように付加反応させた。

攪拌機、温度調節装置、温度計を備えた500ml反応器に、前記ポリアクリレート系化合物のトルエン溶液（固形分：65%）300部とテトラヒドロ無水フタル酸30.2部及びヒドロキノンモノメチルエーテル0.33部を仕込み、液温を90℃に昇温、次いでイミダゾール0.83部を添加し、付加反応を進め反応中経時的にサンプリングして、酸価及びGPC測定を行った。反応は10時間行い、酸価はこの反応の理論値の34 KOHmg/gに対して35 KOHmg/gであること（固形分換算酸価51 KOHmg/g）、又GPC測定ではテトラヒドロ無水フタル酸による低分子側のピークがほぼなくなったことを確認した。

得られた酸無水物付加ポリアクリレート系化合物の固形分（120℃*1時間乾燥）や粘度及びGPCによる分子量は次の通りであった。固形分=68.6%、粘度（25℃）1,230cps、 $M_w=1,440$ 、 $M_n=1,010$

【0037】

（比較例1）

攪拌機、温度調節装置、温度計を備えた2リットル反応器に、アクリル酸72部と前記式（2）構造を持つ化合物である3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート（ダイセル化学工業（株）製、Cyclomer A-200）910部およびトルエンを165部、重合防止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル0.91部仕込み、液温を35℃に昇温、次いで三フッ化ホウ素のジエチルエーテル錯体13.7部を約3時間で滴下し、反応を行う予定であったが、反応中窒素および空気からなる混気の通気をさせずに反応させたところ、ゲル化した。

【0038】

（比較例2）

攪拌機、温度調節装置、温度計を備えた2リットル反応器に、アクリル酸72.1部と、ビニルシクロヘキセンモノエポキシド（ダイセル化学工業（株）製、CEL2000）620部およびトルエン360部を仕込み、液温を35℃に昇温、次いで三フッ化ホウ素のジエチルエーテル錯体12.4部を約3時間で滴下

し、反応を行なった。滴下終了後、混合液のオキシラン酸素濃度が0.05%以下になるまで反応させた。なお、反応終了まで反応中のラジカル重合によるゲル化を防ぐために7%の酸素になる窒素と空気の混気を83ml/分で液中に通気させた。

得られ化合物の粘度やGPCによる分子量等は次の通りであった。

固形分=64.8%、粘度(25℃)125cps、酸価2.5KOHmg/g、 $M_w=1,890$ 、 $M_n=950$

以上のように得られた化合物(A)に更に二塩基酸無水物であるテトラヒドロ無水フタル酸を以下のように付加反応させた。

攪拌機、温度調節装置、温度計を備えた500ml反応器に、前記化合物(A)のトルエン溶液(固形分:65%)300部とテトラヒドロ無水フタル酸42.8部及びハイドロキノンモノメチルエーテル0.33部を仕込み、液温を90℃に昇温、次いでイミダゾール0.83部を添加し、付加反応を進め反応中経時的にサンプリングして、酸価及びGPC測定を行った。反応は10時間行い、酸価はこの反応の理論値の46KOHmg/gに対して48KOHmg/gであること(固形分換算酸価68KOHmg/g)、又GPC測定ではテトラヒドロ無水フタル酸による低分子側のピークがほぼなくなったことを確認した。

得られた酸無水物付加化合物の固形分(120℃*1時間乾燥)や粘度及びGPCによる分子量は次の通りであった。固形分=70.6%、粘度(25℃)1,260cps、 $M_w=1,990$ 、 $M_n=1,020$

【0039】

(比較例3)

比較例の一つとして、特開平6-157965に記載されているエポキシ樹脂のエポキシ基をアクリル酸やメタクリル酸で開環反応させたエポキシ(メタ)アクリレート樹脂とそれに酸無水物を付加させたものを得るために以下の合成を行った。

攪拌機、温度調節装置、温度計を備えた2リットル反応器に、特開昭60-166675号に記載されている方法で製造されたエポキシ化シクロヘキサンポリエーテル樹脂EHP E3150(1モルのトリメチロールプロパンと15モルの

ビニルシクロヘキセンモノエポキシドとの反応物をエポキシ化したもの、ダイセル化学工業（株）製、エポキシ当量178）を1000部とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（MMPG-Ac）を602部およびジメチルベンジルアミン21.0部を仕込み、100℃まで昇温してEHPE3150を溶解した後、エポキシ基とカルボキシル基が当量比になる量のアクリル酸202部を1時間かけて滴下、更に100℃で熟成を7時間行った後、サンプリングを行った。

サンプルの酸価を測定すると26 KOHmg/gであったため110℃まで昇温、熟成を3時間継続した後、再度サンプリングを行い、酸価が4 KOHmg/g以下であることを確認した。なお、反応および熟成が終了するまでゲル化を防ぐために7%の酸素になる窒素と空気の混気（17ml/分）を液中に通気させた。

得られた化合物の粘度やGPCによる分子量等は次の通りであった。

固形分=65.5%、酸価4.8 KOHmg/g、粘度（25℃）2,150 cps、Mw=3,270、Mn=1,460

以上のように得られた化合物に、さらに、二塩基酸無水物であるテトラヒドロ無水フタル酸を以下のように付加反応させた。

攪拌機、温度調節装置、温度計を備えた500ml反応器に、上記化合物のMMPG-Ac溶液（固形分：65%）300部とテトラヒドロ無水フタル酸28.1部及びハイドロキノンモノメチルエーテル0.33部を仕込み、液温を90℃に昇温、次いでイミダゾール0.83部を添加し、付加反応を進め反応中経時的にサンプリングして、酸価及びGPC測定を行った。反応は10時間行い、酸価はこの反応の理論値の32 KOHmg/gに対して33 KOHmg/gであること（固形分換算酸価48 KOHmg/g）、又GPC測定ではテトラヒドロ無水フタル酸による低分子側のピークがほぼなくなったことを確認した。

得られた酸無水物付加ポリエーテル化合物の固形分（120℃*1時間乾燥）や粘度及びGPCによる分子量は次の通りであった。

固形分=68.8%、粘度（25℃）6,350 cps、Mw=3,570、Mn=1,550

【 0 0 4 0 】

実施例及び比較例における反応組成および得られた混合液の物性を纏めて次の表 1 および表 2 に示す。

【表 1】

表 1 実施例と比較例の合成条件と性状

(酸無水物付加前：式 (3) 化合物)

Run No.	モノマー () 内 mol 比	開始剤 () 内 mol 比	固形分 (wt%)	粘度 (cp/25?)	酸価 (KOHmg/g)	GPC		備考
						Mw	Mn	
実施例 1	A200 (15)	TMP (1)	65.4	181	2.5	3,640	1,760	
実施例 2	A200 (6)	TMP (1)	64.5	98	2.0	1,410	1,020	
実施例 3	M100 (6)	TMP (1)	65.2	90	1.5	1,480	1,090	
実施例 4	A200 (5)	AA (1)	65.4	75	2.1	1,380	940	
比較例 1	A200 (5)	AA (1)	—	—	—	—	—	ゲル化
比較例 2	CEL2000 (15)	AA (1)	64.8	125	2.5	1,890	950	
比較例 3	[EHPE3150]	[AA]	65.5	2,150	4.8	3,270	1,460	

【 0 0 4 1 】

【表 2】

表 2 実施例と比較例の合成条件と性状

(酸無水物付加後：式 (4) 化合物)

Run No.	固形分 (wt%)	粘度 (cp/25?)	酸価* (KOHmg/g)	GPC		備考
				Mw	Mn	
実施例 1	69.2	1,600	51	3,740	1,810	
実施例 2	71.8	1,150	103	1,550	1,180	
実施例 3	73.0	1,460	100	1,570	1,200	
実施例 4	68.6	1,230	51	1,440	1,010	
比較例 1	—	—	—	—	—	式 (3) 合成でゲル化
比較例 2	70.6	1,260	68	1,990	1,020	
比較例 3	68.8	6,350	48	3,570	1,550	

酸価*：固形分補正酸価

【 0 0 4 2 】

UV 硬化物評価

アルカリ現像型レジスト分野で使用されるメタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体に式 (2A) の 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレートを付加させた市販品 (ダイセル化学工業 (株) 製 ACA200) に実施例 1~4 及び比較例 2~3 で得られた酸末端アクリレート化合物等を配合させて UV 硬化し、現像性等の評価を行った。

なお、夫々の組成物を実施例 1a~4a 及び比較例 2b~3b として記し、前

記実施例 1 の二塩基酸無水物付加前のポリアクリレート系化合物を配合したものを比較例 4 b とした。さらに、市販の汎用 6 官能のアクリロイル基を有する DP HA (ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート) を配合した場合や何れをも配合しない系も比較として追加した。

ここで ACA 200 の固形分は 47% であり、DP HA を含め多官能アクリレートは予めアクリレート成分をトルエンを用いて 65% に調整し、光重合開始剤及び着色剤溶液を加えた配合系での硬化後固形分が約 40% になるように調合した。

現像性を明確にするために着色剤として、2.0% Orasol Blue gn の MMPG-Ac 溶液を、又光開始剤にはイルガキュアー 907 (チバスペシャリティ・ケミカルズ社製) を用いた。

これらの配合液を銅板 (JIS H3100 C1160F、 $0.3 \times 50 \times 150$ mm) 上にバーコーターで乾燥膜厚が約 $40 \mu\text{m}$ になるように塗布し、 $80^\circ\text{C} \times 40$ 分のプレバークの後、高圧水銀灯 (アイ格拉フィック (株) 製 ECS-301) により光量 $120 \text{ w} / \text{cm}^2$ 、ラインスピード $5.0 \text{ m} / \text{min}$ 、(UV 照射量 $400 \text{ mJ} / \text{cm}^2$) を 2~3 回通して紫外線硬化させた。

評価項目は、プレバーク (PB) でのタックの有無と光沢である。次に UV 照射後のタック、光沢、鉛筆硬度、耐溶剤性及び耐屈曲性である。さらに、硬化塗膜に 1% Na_2CO_3 液をスプレーし、現像所要時間と感度を確認した。

耐溶剤性評価は、照射後の塗膜をティッシュペーパー (十條キンバリー社商品名、キムワイブ) にトルエン及び MEK を夫々にしみこませたものを用いて手で 100 回擦り表面の変化の有無を確認した。

変化がないものを：○、変化があるものを×と表示した。

耐屈曲性評価は、照射後の塗膜を JIS K5400 屈曲試験器の心棒 $\phi 10$ mm を用いて折り曲げて塗膜の割れの有無を確認した。割れないものを○、割れがあるものを×として表示した。

現像時間は、プレバーク後の UV 照射前に塗膜表面に一部アルミ箔を巻きつけておき、照射した後に剥がして未感光部分の洗い流しに所要する時間を計った。

感度は、UV 照射前にステップタブレットを貼り付け、照射後に現像液で未感

光部分を洗い流して評価した。

結果を表3に示す。

【0043】

【表3】

表3

工程	テスト No	実施例				比較例				
		①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
配合 (配合比)	ACA200	100	100	100	100	100	100	100	100	200
	実施例 1b	50								
	実施例 2b		50							
	実施例 3b			50						
	実施例 4b				50					
	比較例 2b					50				
	比較例 3b						50			
	比較例 4b							50		
	DPHA (65%)								50	
	Irg 907	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	色素 (0.02%)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
乾燥後 (80℃×40分)	光沢	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	タック	○	○	○	○	×	○	×	○	○
硬化後	光沢	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	タック	○	○	○	○	×	○	△	○	○
	鉛筆硬度	4H	3H	3H	3H	6B↓	3H	2H	4H	3H
	耐溶剤性	○	○	○	○	×	○	○	○	○
	耐屈曲性*	△	○	○	○	○	×	○	△	○
現像 (Na ₂ CO ₃ 1%)	現像時間 (2回)	26S	18S	15S	18S	15S	35S	55S	28S	28S
	(3回)	32S	23S	21S	25S	20S	43S	59S	35S	27S
	感度 (2回)	5	7	6	6	0	3	2	5	1
	(3回)	6	9-10	9	8	0	5	3-4	6-7	2

現像時間及び感度の(2回)、(3回)はUV照射2回通し、3回通しを示す。

【0044】

【発明の効果】

本発明の多官能の(メタ)アクリロイル基を有するポリエーテル化合物は、インキ、プラスチック塗料、紙印刷、フィルムコーティング、金属コーティング、家具の塗装など種々のコーティング分野、ライニング、接着剤、さらにはエレクトロニクス分野における絶縁ワニス、絶縁シート、積層板、プリント基盤、レジストインキ、半導体封止材などの多くの分野に応用が可能であるが、本樹脂は多官能の(メタ)アクリロイル基を有するのみならず末端にカルボキシル基を有することにより硬化物のアルカリ現像性と、感度を高める効果を有する新規の化合物である。本ポリエーテル化合物を含む樹脂組成物は活性エネルギー線の照射又

は熱的な手段により容易に硬化させ活用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

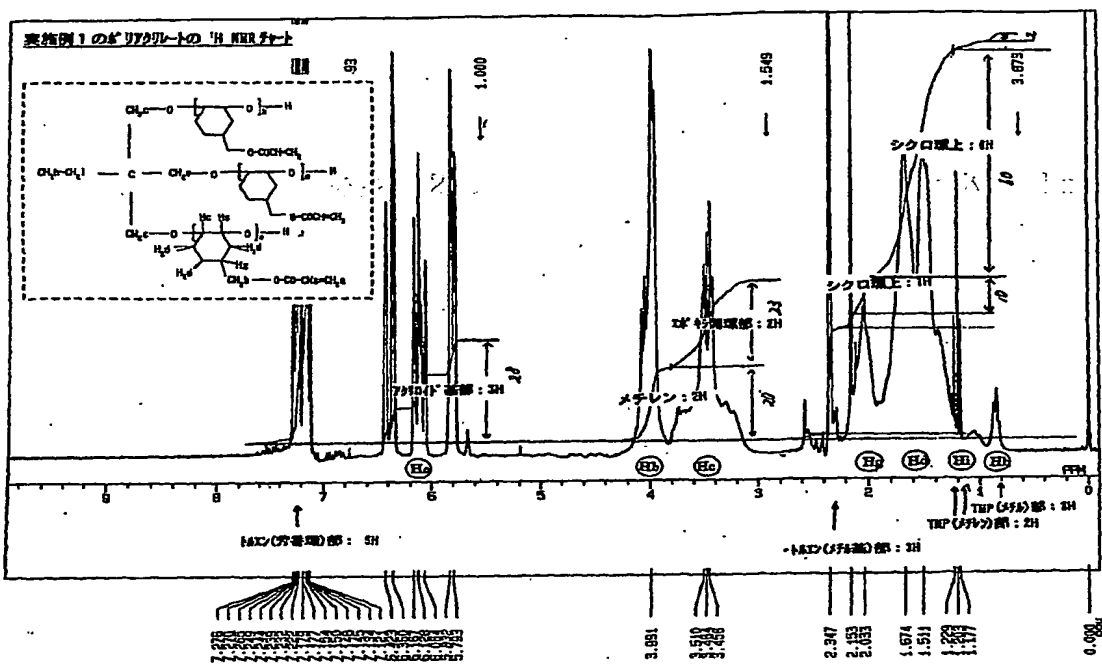
図 1 は実施例 1 で得られた式 (3) に該当する化合物の ^1H -NMRチャートである。

【図 2】

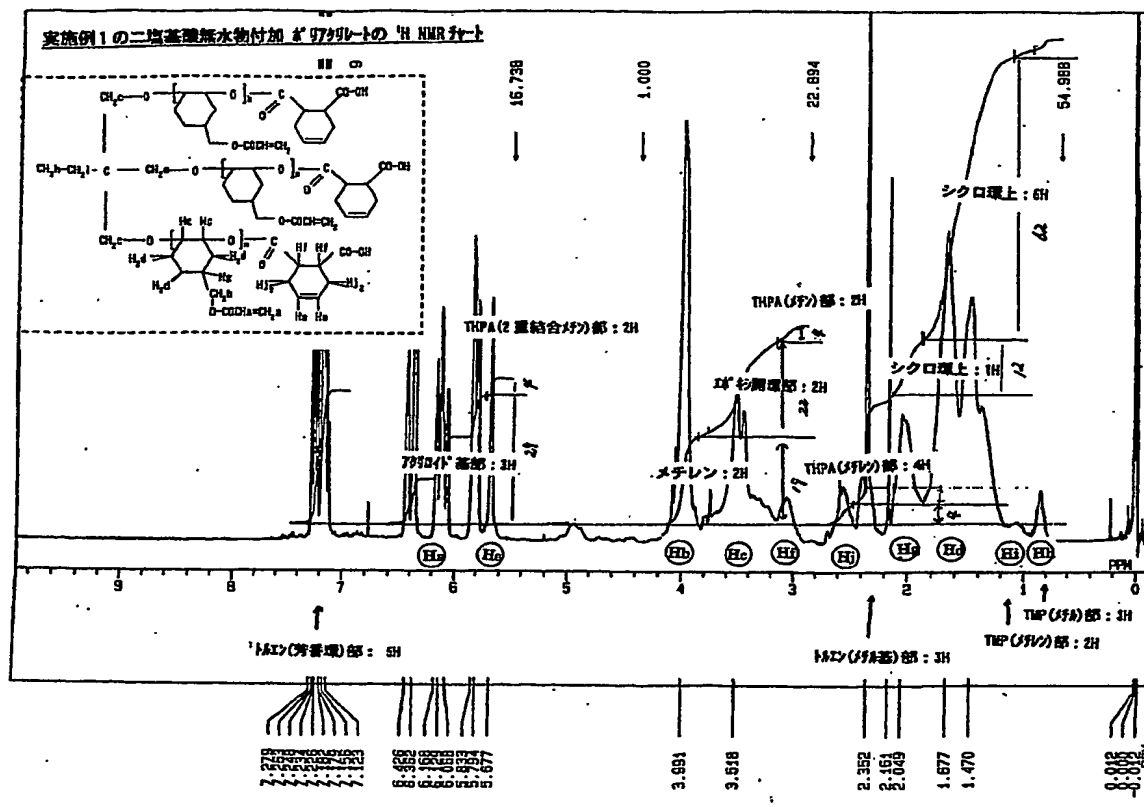
図 2 は実施例 2 で得られた式 (4) に該当する化合物の ^1H -NMRチャートである。

【書類名】 図面

【図1】



【図2】



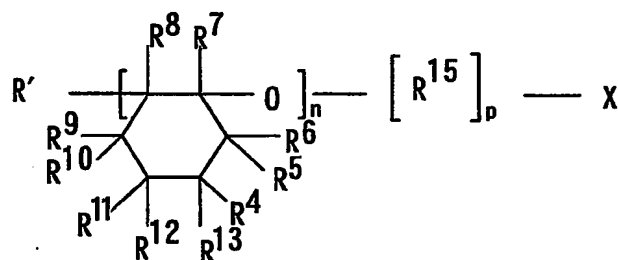
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 希アルカリによる高い現像性と感度を有し、プリント基板等のソルダーレジスト、顔料分散レジスト等画像形成用途に好適な樹脂組成物、それを硬化してなる硬化物を与えるポリエーテル化合物、および該ポリエーテル化合物の製造方法を提供すること。

【解決手段】 1分子中に複数の重合性不飽和基と一個以上の酸基を有する下記式(4)

【化1】



式(4)

★式(4)

【式(4)において、 R' は1分子中に m 個の活性水素を含有する有機化合物 RH_m の残基 $-RH_{m-1}$ 又は該残基に由来する基、 m は1～30の整数、 $R^4 \sim R^{13}$ は水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基、又は不飽和基を有する $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基、ここで不飽和基は $-OCO-CR^3=CR^1R^2$ を含み、 $R^1 \sim R^2$ は水素原子、 R^3 は水素原子若しくは $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基であり、かつ、 $R^4 \sim R^{13}$ の少なくとも1つは該不飽和基を有する $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基であり、 R^{15} は多塩基酸無水物、磷酸及び磷酸エチル、磷酸ジエチル、またはグルコース磷酸等のモノアルキルエステルやジアルキルエステル、または硫酸及びエチル硫酸やメチル硫酸等の酸性硫酸の残基、 X は $-COOH$ 、 $-OPO(OH)_a(OR)_b$ または $-OSO_3R$ 【ここで、 R は水素、メチル基またはエチル基であり、 a は1または0であり、 $a+b=2$ である。】、 n は1以上の整数であり、 n が個数を表す構造単位の子分子全体における個数は2～50、 p は X が $-OPO(OH)_a(OR)_b$ または $-OSO_3R$ の場合0であり、 X が $-COOH$ の場合、1以上の

整数である。]

で表されるポリエーテル化合物、これを含む樹脂組成物、それを硬化してなる硬化物、および該ポリエーテル化合物の製造方法。

【選択図】 なし

整数である。]

で表されるポリエーテル化合物、これを含む樹脂組成物、それを硬化してなる硬化物、および該ポリエーテル化合物の製造方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002901]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府堺市鉄砲町1番地
氏 名	ダイセル化学工業株式会社